Beiträge zur Chemie der Rhodiumoxyde

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von

Friedrich Finkener
aus Lengerich i. W.

1938

Druck: Lengericher Handelsdruckerei, Lengerich i. W.

Als Dissertation angenommen am 18. Februar 1938.

Berichterstatter: Geheimer Reg.-Rat Professor Dr. R. Schenck
Mitberichterstatter: Professor Dr. A. Thiel.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1938.

Dekan: Prof. Dr. phil. Taeger

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0041

Durch mehrere Untersuchungen im Chemischen Institut der Universität Münster stellten R. Schenck und Mitarbeiter fest, daß die Sauerstofftension von Metalloxyden durch Zusatz von an sich indifferenten Fremdoxyden beeinflußt werden kann (1). Die Erhöhung oder Erniedrigung des Druckes ist ein Maßstab für die Aenderung der Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs im Oxyd. Diese Lockerung oder Verfestigung kann beruhen:

1. auf dem Grad der Feinverteilung,
2. auf einer Mischkristall- oder Verbindungsbildung zwischen dem Oxydzuschlag und dem Grundsystem.

Die Prinzipien, die diese Vorgänge beherrschen, wurden vor allem von R. Schenck und Roters klargelegt (1).

Ein Zerfallsgleichgewicht habe folgendes Schema:

$$Me_2O_3 = 2\ MeO + \tfrac{1}{2}\ O_2$$
$$2\ MeO = 2\ Me + O_2$$

Tritt das Fremdoxyd mit der linken Seite der Zerfallsgleichung, der höheren Oxydationsstufe in Reaktion, erhalten wir eine Druckerniedrigung. Wird das Oxyd oder das Metall der rechten Seite in eine Verbindung oder einen Mischkristall einbezogen, so erfolgt eine Druckerhöhung. Tritt der Fall ein, daß beide Seiten, sowohl das höhere wie das niedere Oxyd reagieren, so hängt es von der Festigkeit der entstandenen Phasen ab, ob wir zu einer Erhöhung oder einer Erniedrigung der ursprünglichen Gleichgewichtslage gelangen. Eine erhöhte Feinverteilung hat stets ein Unedlerwerden des Metalles, eine Verfestigung des Oxyds zur Folge.

R. Schenck und F. Kurzen (2) belegten diese Ueberlegungen durch Untersuchungen an den Systemen $PdO + SiO_2$;

$PdO + Al_2O_3$ und $CuO + X_2O_3$ — Oxyden. Am PdO wurde der Einfluß des Verteilungsgrades studiert, beim System CuO die Verbindung des Kupferoxyduls mit den Sesquioxyden festgelegt. PdO und CuO hatten den Vorzug, daß ihre Sauerstofftensionen in bequem zugänglichen Temperaturbereichen direkt gemessen werden konnten, wogegen bei den oben genannten Untersuchungen der Sauerstoffdruck indirekt, durch die Verschiebung der Gleichgewichtslage einer CO-CO_2-Atmosphäre gemessen werden mußte.

Fortgeführt wurden diese Gedankengänge von R. Schenck und Walter Meier (3) und R. Schenck und H. Korzillius (4). In beiden Arbeiten traten als neuer Fall der Mischkristallbildung Legierungen auf, die die Ursache für Tensionsverschiebungen waren. Die erste betraf den Einfluß von Edelmetallzuschlägen zum CuO, die zweite den auf PdO und Rh_2O_3. Silber, Gold, Platin und Palladium erhöhten die Tension des CuO beträchtlich, da das Metall, also die rechte Seite der Zerfallsgleichung in Reaktion trat. Metallisches Rhodium dagegen drückt den Druck von 240 mm auf 18 mm herab. Die Ursache hierfür konnte nur in einer festen Verbindung zwischen Cu_2O und einem Oxyd des Rhodiums, von denen nach L. Wöhler (5) drei existieren (Rh_2O_3; RhO; Rh_2O), zu suchen sein, blieb aber damals noch ungeklärt.

Bei Messungen am CuO störte es, daß sich das CuO nur bis zum Oxydul abbauen ließ. R. Schenck und Korzillius wandten sich deshalb Systemen zu, die bei bequem zugänglichen Temperaturen ihren Gesamtsauerstoff abgaben.

Das System Cu-Rh-O zu klären und systematisch den Einfluß anderer Fremdoxyde auf das Rh_2O_3 zu untersuchen, war die Aufgabe vorliegender Arbeit. Folgende Systeme wurden durchgemessen:

Rh-O	Rh-Ca-O	Rh-Fe-O	Rh-Si-O
Rh-Cu-O	Rh-Zn-O	Rh-Cr-O	Rh-Ce-O
Rh-Ni-O	Rh-Mg-O	Rh-Mn-O	
Rh-Co-O	Rh-Be-O	Rh-Al-O	

Untersuchungsmethode und Apparatur.

Einer bekannten Menge Rh_2O_3, das mit einem Fremdoxyd gemischt war, wurde, unter Berücksichtigung des jeweils eingestellten Gleichgewichtsdruckes, stufenweise gemessene Mengen Sauerstoff entzogen. Hieraus lassen sich zu jedem eingestellten Gleichgewicht die zugehörigen Sauerstoffgehalte des Bodenkörpers berechnen, wenn die noch zu besprechende Eichung des Reaktionsraumes durchgeführt ist. Aus den Werten lassen sich Abbauisothermen graphisch darstellen, die die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes vom Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers darstellen. Um einen klaren Ueberblick über die beteiligten Bodenphasen zu gewinnen, sind die Ergebnisse solch isothermer Abbaudiagramme in Dreieckskoordinatendarstellung übertragen worden. Diese Konzentrationsdreiecke stellen isotherme Zustandsdiagramme der Dreistoffssysteme dar. Erst die Heranziehung dieser Dreiecksdiagramme hat die Klärung von so verwickelten Systemen, wie sie beim Rh-Cu-O und Rh-Ni-O vorlagen, ermöglicht.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie für die Gleichgewichtsuntersuchungen im Chemischen Institut der Universität Münster entwickelt worden ist. Genau beschrieben ist sie in einer Abhandlung von R. Schenck und Dingmann (6). Hier seien nur die Hauptteile genannt.

In vier elektrischen Widerstandsöfen von je 30 cm Länge, mit Magnesiumoxyd als Wärmeisolator und Megapyrblöcken zum Temperaturausgleich, lagen neun einseitig geschlossene Rohre aus Pythagorasmasse, in die die zu untersuchenden Bodenkörper in Aluminiumoxydschiffchen eingeführt wurden. Die Megapyrblöcke gestatteten uns, Versuchstemperaturen von mehr als 1100° C zu verwenden. Die Oefen wurden mit Stadtstrom geheizt, der durch eine Maschine mit Röhrenregler auf konstanter Spannung gehalten wurde, so, daß für die Dauer eines Versuchs Temperaturschwankungen von mehr als ± 2° C nicht vorkamen. Zum Messen der Temperatur benutzten wir Platin-Platinrhodium-Thermoelemente mit geeichtem Millivoltmeter.

Jedes Reaktionsrohr war mit einem geschlossenen Manometer verbunden, an dem der Reaktionsverlauf kontrolliert werden konnte. Ein kleines Gefäß mit Phosphorpentoxyd sollte evtl. abgegebene Feuchtigkeitsspuren absorbieren. Mittels Glasschliffen, die mit Picein abgedichtet wurden, konnten die Reaktionsrohre hochvacuumdicht an ein Röhrensystem angeschlossen werden. Dieses Röhrensystem stand weiterhin in Verbindung mit einem geeichten Gasvolumengefäß mit geschlossenem Manometer zur Eichung der Apparatur und Messung des entzogenen Sauerstoffs, einer Sauerstoffentwicklungsapparatur, einem Gasometer und einem Drei-Liter Druckkolben zur Aufbewahrung von Sauerstoff, einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe und einer Töplerpumpe zur Prüfung auf Hochvacuum. Alle Apparaturteile waren fest miteinander verblasen und konnten durch Leybold-Hähne abgeschlossen werden.

Eichung der Apparatur.

Der Querschnitt des Hauptmanometers und der Inhalt des Volumengefäßes wurden durch Auswägen mit luftfreiem Quecksilber bzw. Wasser bestimmt. Mit Hilfe dieser Apparaturteile konnte dann nach dem Boyl-Mariotte'schen Gesetz der Inhalt des Röhrensystems errechnet werden. Das Volumen jedes Reaktionsraumes eichte ich bei der Versuchstemperatur mit Sauerstoff für den Druckbereich von 0—760 mm nach der idealen Gasgleichung.

Herstellung des Versuchsmaterials.

Bodenkörper. Nach Schenck und Mitarbeitern (7) können bereits kleinste Mengen von Verunreinigungen die Versuchsergebnisse beträchtlich verändern. Man muß daher bei Gleichgewichtsmessungen stets darauf bedacht sein, die Bodenkörper möglichst rein herzustellen. Ausgangsprodukte waren hauptsächlich Merck'sche Präparate „pro analysi".

Rh_2O_3. Rhodiummetall, das uns die Firma Platinschmelze Heraeus Hanau liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt

hatte, wurde im Sauerstoffstrom bei ca. 800—900° C zum Sesquioxyd aufoxydiert. Gewichtskonstanz war nicht zu erreichen, da immer etwas Rh_2O_3 sublimierte. Nach einer Reduktionsanalyse in strömendem Wasserstoff fehlten 0,24 % O_2. Dieser Fehler wurde bei der Berechnung der Diagramme berücksichtigt. Nach Wöhler und Jochum (8) soll das so hergestellte Rh_2O_3 sehr reaktionsträge sein. Schwierigkeiten in dieser Richtung traten bei vorliegender Arbeit nicht auf. Innerhalb von wenigen Stunden hatte sich mit Ausnahme einiger Systeme das Gleichgewicht jedesmal eingestellt.

CuO. Kupfer, das ich durch Elektrolyse von Kupfersulfat p. a. an Platinelektroden erhalten hatte, wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft und an der Luft schwach geglüht bis keine Stickoxyde mehr entwichen. Darauf pulverte ich das so gewonnene Oxyd im Achatmörser und glühte es bei ca. 600° C im Sauerstoffstrom konstant.

NiO. Merck'sches Nickelnitrat p. a. wurde durch vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel zersetzt. Von den letzten Resten an Stickoxyd ließ es sich bei Rotglut in strömendem Sauerstoff befreien.

CoO. Kobaltoxyd p. a. wurde im Hochvakuum bei 1000° C zum Oxydul reduziert. Da das hellbraune Präparat an der Luft wieder rasch Sauerstoff aufnimmt, muß es im Hochvakuum aufbewahrt werden.

CaO läßt sich aus dem Carbonat, das bei 1000° C im Sauerstoffstrom zersetzt wurde, darstellen.

Mn_2O_3. MnO_2 geht beim Erhitzen auf 565—1090° C in reinem Sauerstoff quantitativ in das Oxyd des dreiwertigen Mangans über (9). Ich erhielt es aus Mangandioxyd p. a. von Merck bei ca. 900° C im Sauerstoffstrom. Von einer Analyse konnte abgesehen werden, da der Gewichtsverlust dem Uebergang von MnO_2 in Mn_2O_3 entsprach.

CeO_2. Cernitrat zersetzt sich beim Glühen an der Luft zu CeO_2 und Stickoxyden. Durch Erhitzen unter Sauerstoff wurde es zur Gewichtskonstanz gebracht.

Beim **ZnO**, **BeO**, **MgO**, **Al_2O_3** **Cr_2O_3**, **Fe_2O_3** und **SiO_2** begnügte ich mich, die Merck'schen Präparate in strömendem Sauerstoff konstant zu glühen.

Die Oxydgemische stellte ich so her, daß ich die Oxyde in dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis genau abwog und in einem gut polierten Achatmörser etwa eine halbe Stunde lang innig verrieb. Der Substanzverlust bei einer Einwage von 1 g betrug höchstens 2 mg, fiel also gar nicht ins Gewicht. Präparate, die CO_2 oder Feuchtigkeit aus der Luft aufnahmen, wurden kurz vor dem Einbau nochmals einige Stunden im Sauerstoffstrom geglüht.

Sauerstoff erhielten wir durch Elektrolyse von 30%iger Kalilauge an Nickelelektroden. Ueber erhitztem Kupferoxyd wurde er von Spuren mitgerissenen Wasserstoffs befreit, über festem Aetzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet und in einem 3 l Rundkolben mit kleinem Phosphorpentoxydgefäß aufbewahrt. Eine Analyse durch Verbrennen mit Wasserstoff ergab 100%ige Reinheit.

Arbeitsweise.

Der gewogene und gut gemischte Bodenkörper, der im Durchschnitt 60—80 ccm Sauerstoff abgeben konnte, wurde in einem Aluminiumoxydschiffchen bis ans Ende in ein Reaktionsrohr eingeführt. Es mußte stets darauf geachtet werden, daß die Substanz in der Zone konstanter Temperatur lag, die durch Abtasten mit dem Thermoelement genau festgelegt und bei jedem Abbau kontrolliert wurde. Sie betrug bei 1000 bis 1100° C etwa 3—4 cm, die Länge des Bodenkörpers im Durchschnitt 2—2,5 cm. Während eines Versuchs lag die Lötstelle des Thermoelementes in der Mitte unter dem Bodenkörper in einer kleinen Bohrung des Wärmeausgleichblockes. Der tote Raum des Reaktionsrohres wurde mit einem unglasierten Porzellanstab ausgefüllt, das Rohr auf den passenden Glasschliff geschoben, mit Picein abgedichtet und evakuiert. Zur Prüfung auf Dichtigkeit ließ ich das Rohr einige Stunden im

Hochvakuum stehen und heizte dann erst den Ofen an. Bis 300° C, bei dieser Temperatur bestand noch keine Gefahr, daß der Bodenkörper schon Sauerstoff abgab, wurden die vom Schiffchen und von der Rohrwand abgegebenen Gase abgepumpt und der Ofen langsam auf Temperatur gebracht.

Hatte sich das erste Gleichgewicht eingestellt, las ich den Gleichgewichtsdruck im Reaktionsraum ab und ließ durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes 3—4 ccm Sauerstoff in das evakuierte Röhrensystem entweichen. Aus dem Druck am Hauptmanometer, dem bekannten Volumen des Röhrensystems und der Temperatur konnte die entzogene Menge Sauerstoff exakt gemessen werden. Auf diese Weise wurde dem Bodenkörper der gesamte reaktionsfähige Sauerstoff entzogen.

Aus der Einwage war mir der ursprüngliche Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers bekannt. Die ccm Sauerstoff in der Gasphase folgten aus dem Gleichgewichtsdruck und der Eichkurve des Reaktionsraumes; die entzogene Menge wurde direkt gemessen. Aus diesen Daten konnte der Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers bei den einzelnen Gleichgewichten berechnet werden.

Die genauen Versuchsergebnisse und -Daten sind in Diagrammen angegeben. Auf der Ordinate sind die Gleichgewichtsdrucke in mm Hg, auf der Abszisse die Gewichtsprozente Sauerstoff, bezogen auf Rh_2O_3, eingetragen. Nur beim System Rh-Cu-O ist der Sauerstoffgehalt des Gesamtbodenkörpers angegeben, da sowohl dem Rh_2O_3 wie dem CuO Sauerstoff entzogen wird. Zur exakten Berechnung der an den Gleichgewichten beteiligten Bodenphasen wurden bei den Systemen Rh-Cu-O, Rh-Ni-O, Rh-Ca-O, Rh-Mg-O und Rh-Zn-O die Werte der Abbauisothermen in Dreieckskoordinaten übertragen.

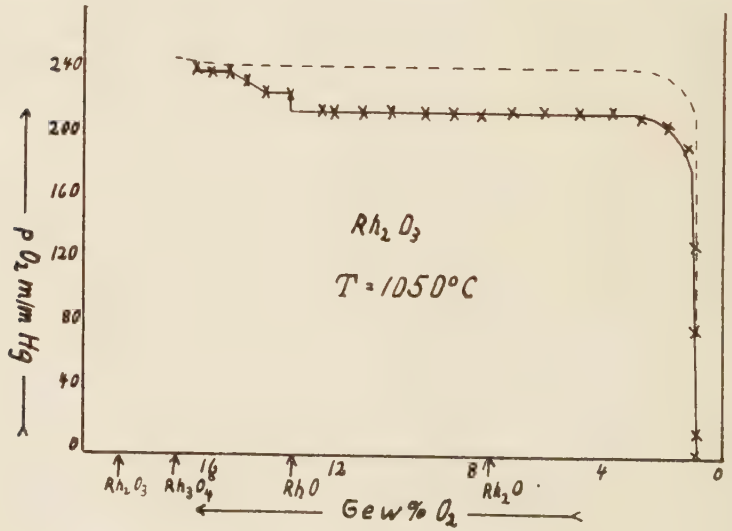
Bei jedem Versuch trat ein geringer Sublimationsverlust an Rh_2O_3 auf. Den Zeichnungen liegen korrigierte Werte, in denen dieser Verlust berücksichtigt wurde, zugrunde.

Versuchsergebnisse.

1. Rh_2O_3.

L. Wöhler und W. Müller (5) stellten neben dem schon länger bekannten Rh_2O_3 noch das RhO und Rh_2O fest. Sie hatten die niederen Oxyde dadurch erhalten, daß sie dem Rh_2O_3 ein Drittel bzw. zwei Drittel des Sauerstoffs entzogen. Auch wenn sie das Sesquioxyd bei Atmosphärendruck unter reinem Sauerstoff auf 1113° bzw. 1121° C erhitzten, die Reaktionsprodukte abschreckten und mit Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol ausschlämmten, erhielten sie Präparate, die dem RhO und Rh_2O entsprachen. Einen exakten isothermen Abbau führten sie nicht durch.

Dieses geschah erstmalig in einer Arbeit von R. Schenck und H. Korzillius (4). Sie benutzten wie Wöhler und Müller ein Präparat, das sie durch Erhitzen von $RhCl_3$ im Sauerstoffstrom erhalten hatten. Der Abbau wurde bei 1050° C



Figur 1.

durchgeführt. RhO und Rh_2O traten nicht auf. Da ich das Rh_2O_3 für meine Messungen durch Oxydation von Rhodiummetall her-

gestellt hatte, schien es wichtig, nochmals das reine System Rh-O zu untersuchen. Auch dieser Abbau wurde bei 1050° C durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Fig. 1. Sie weichen etwas von den von R. Schenck und Korzillius gefundenen Werten ab (gestrichelte Kurve).

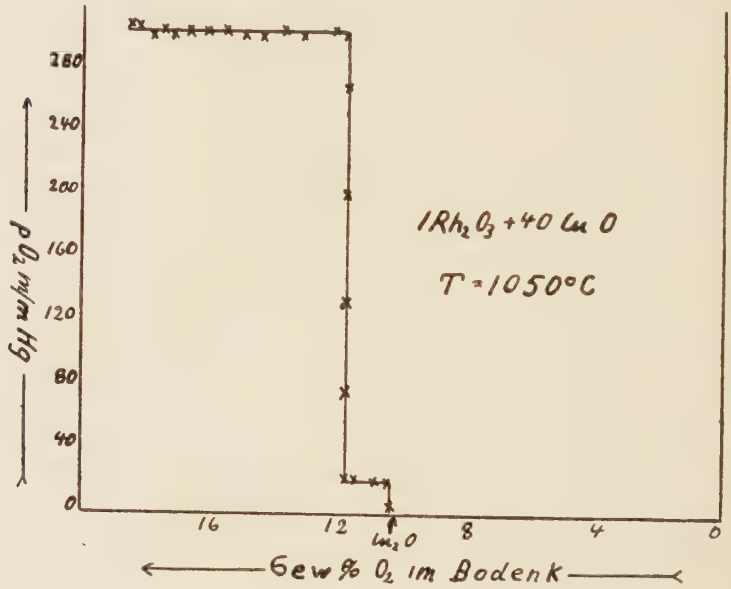
Die Kurve reicht nicht bis zum Rh_2O_3, weil nur mit dem Sauerstoff gearbeitet worden ist, den der Bodenkörper hergab. Auch das Rh_3O_4 wird noch nicht erfaßt. Es ist jedoch aus dem Kurvenverlauf zu vermuten, daß bei einem Aufbau mit Sauerstoff die durch drei Punkte belegte Horizontale sich wenigstens bis zum Rh_3O_4 fortsetzt. Im übrigen ist zu bemerken, daß Rh_2O_3 nicht als selbständige Phase in Erscheinung tritt, sondern anscheinend in Form einer Lösung von RhO in Rh_2O_3. Am Ende der kurzen und am Beginn der langen Horizontalen liegt RhO als selbständige Phase vor. Das lange Stück der Horizontalen ist bestimmt durch den Abbau von RhO zu einem sauerstoffhaltigen Rhodium. Die Sauerstofflöslichkeit ergibt sich in Uebereinstimmung mit Korzillius zu 2,3 %. Weiterhin stellen wir fest, daß 0,8 % O_2 im Rhodium zurückbleiben, die durch tensimetrischen Abbau nicht erfaßt werden können. Letztere Erscheinung ist von besonderer Wichtigkeit, da bei fast allen untersuchten Systemen, an denen Rh_2O_3 beteiligt ist, diese Phase mit dem so fest gebundenen Sauerstoff in Erscheinung tritt. Rh_2O konnte nicht festgestellt werden. Zu bemerken ist aber, daß es als metastabile Phase im System Rh-Cu-O auftritt. (Fig. 6, 7 u. 8.)

2. **Rh-Cu-O.**

Abgebaut wurden Mischungen von Rh_2O_3 und CuO im Verhältnis 1 : 40, 1 : 8, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 und 5 : 1. Zur vollständigen Klärung des Systems — es traten vier verschiedene univariante Gleichgewichte mit beträchtlichen Tensionsunterschieden auf — mußte das Dreiecksdiagramm aufgestellt werden, das diese Anzahl von Schnitten erforderlich machte. Die Versuchstemperatur betrug 1050° C. Hier zeigen sowohl Rh_2O_3 wie CuO

eine Sauerstofftension von 240 mm. Zunächst will ich kurz die einzelnen Abbaudiagramme erläutern.

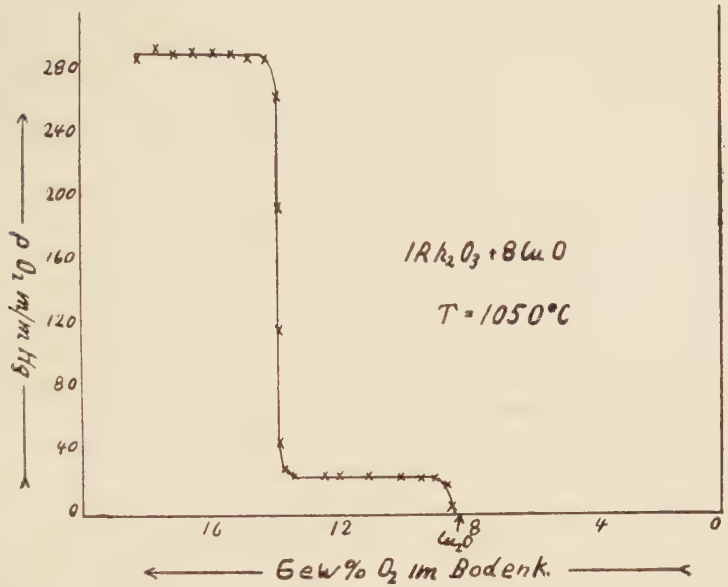
Bei einem Ueberschuß von CuO im Bodenkörper (Fig. 2 und 3) fassen wir zwei Horizontalen bei 300 und 22 mm. Die Aktivierung zu Beginn des Abbaus kann nur auftreten, wenn an der Bildung einer der drei Bodenphasen, die dieses univariante Gleichgewicht einstellen, Cu_2O oder ein niederes



Figur 2.

Oxyd des Rhodiums beteiligt ist. Die Zusammensetzung der Bodenphasen wird bei der Besprechung des Dreiecksdiagrammes genannt. Ein Phasensprung führt hinüber zur 22 mm-Horizontalen. Dieses ist die Gleichgewichtslage, die auch R. Schenck und Walter Meier (3) beim Abbau von CuO mit metallischem Rhodium erhielten. Wir finden sie in verschiedener Länge bei sämtlichen Mischungsverhältnissen. Die 300 mm-Horizontale tritt nur bei Bodenkörpern mit einem Ueberschuß an CuO auf. Die Kurven enden jedesmal in einem

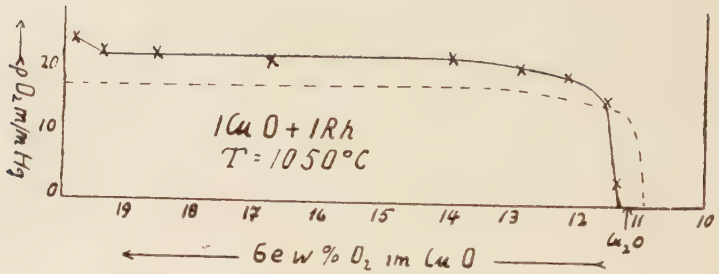
schrägen Abfall kurz vor dem Cu_2O-Punkt. Hier wäre der gesamte Bodenkörper bis zum Cu_2O und Rhodiummetall abgebaut. Die Differenz Kurvenende — Cu_2O-Punkt entspricht den



Figur 3.

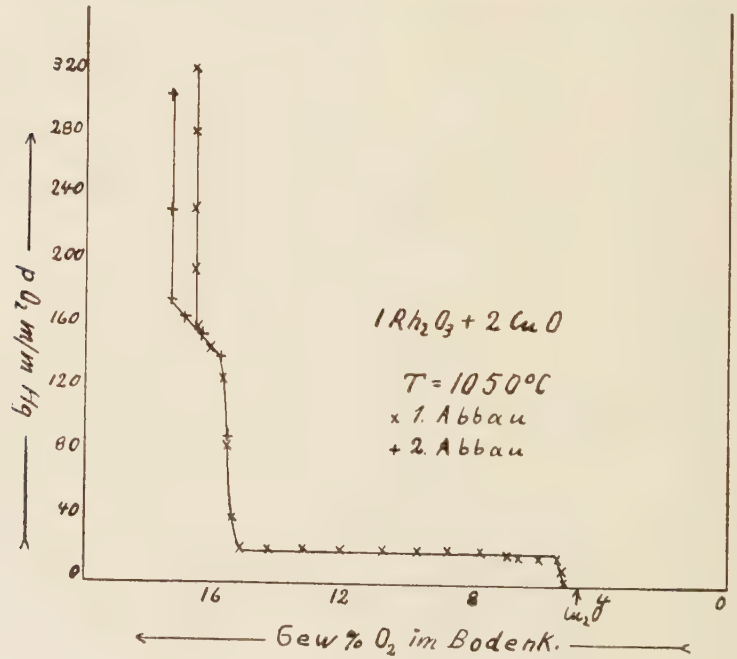
0,8 Gew.% O_2, die das Rhodiummetall gelöst enthält. R. Schenck und Walter Meier kamen allerdings etwas über das Cu_2O hinaus. Zur Kontrolle baute ich auch CuO mit frisch reduziertem Rhodium ein. Doch auch diesmal endete die Kurve vor dem Cu_2O. (Fig. 4.) Die Ursache dieser Unterschiede ist nicht aufgeklärt worden. Die gestrichelte Linie zeigt den Versuch von Schenck und Meier beim selben Metallverhältnis. Die Druckdifferenz der Horizontalen ergibt sich aus den verschiedenen Versuchstemperaturen; Schenck und Meier arbeiteten bei 1040, ich bei 1050° C.

Das dritte univariante Gleichgewicht tritt beim Schnitt 1 Rh_2O_3 + 1 CuO auf. (Fig. 6.) Seine Sauerstofftension beträgt 160 mm. Rh_2O_3 und CuO sind also erheblich verfestigt. Die



Figur 4.

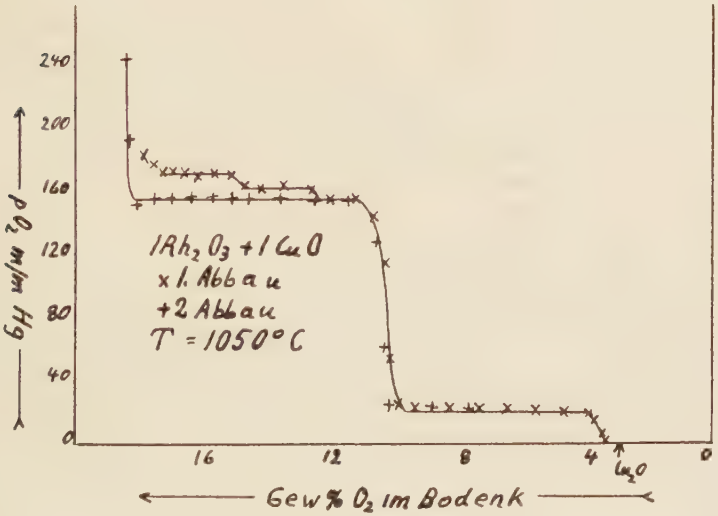
Horizontale setzt sich aus drei Stufen mit Druckdifferenzen von etwa 10 mm zusammen. (Kurve 1, Fig. 6.) Nach dem Abbau



Figur 5.

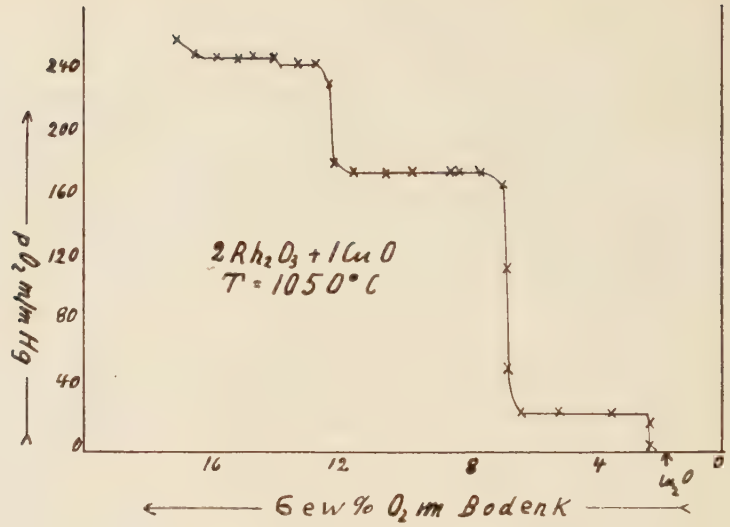
wurde der Bodenkörper wieder mit Sauerstoff gesättigt und nochmals abgebaut. Jetzt erfaßten wir die beiden höheren

Lagen nicht mehr. Es stellte sich sofort der Druck der niedrigsten Horizontalen ein. (Kurve 2, Fig. 6.) Die Bodenphasen, welche die höheren Gleichgewichtslagen bedingt hatten — das RhO und Rh_2O bildeten sich nicht mehr. Vielleicht ergeben diese Versuchsergebnisse einen Hinweis darauf, daß auch im reinen System Rh-O die Oxyde RhO und Rh_2O metastabil auftreten, also voneinander abweichende Versuchsergebnisse beobachtet werden können. Ein schräger Abfall stellt die Verbindung mit der 22-mm-Horizontalen her.



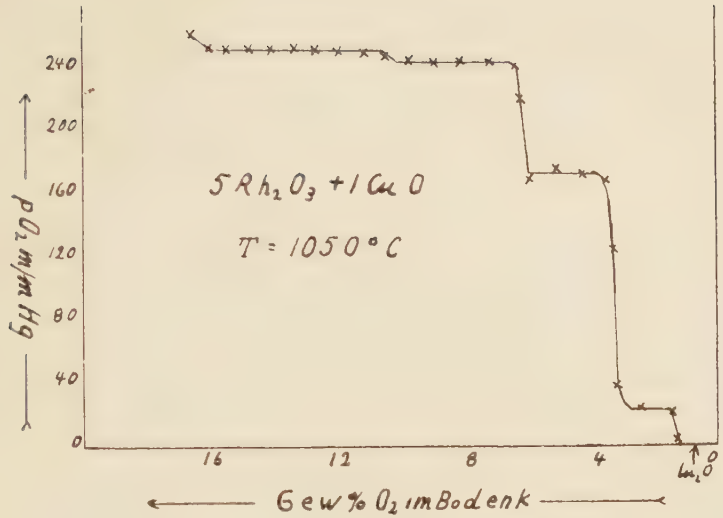
Figur 6.

Beim Abbau von Rh_2O_3 + 2 CuO (Fig. 5) macht sich schon die die 160-mm-Horizontale beherrschende Phase bemerkbar. Ihr Einfluß ist noch nicht stark genug, um ein univariantes Gleichgewicht einzustellen. Das tritt durch den schrägen Abfall zwischen 17,4 und 15,8 Gew.% O_2 in Erscheinung. Auch dieser Bodenkörper wurde wieder mit Sauerstoff gesättigt. Er nahm etwa 1 Gew.% O_2 mehr auf, folgte beim zweiten Abbau aber wieder genau der ersten Isotherme. (Kurve 2, Fig. 5.)



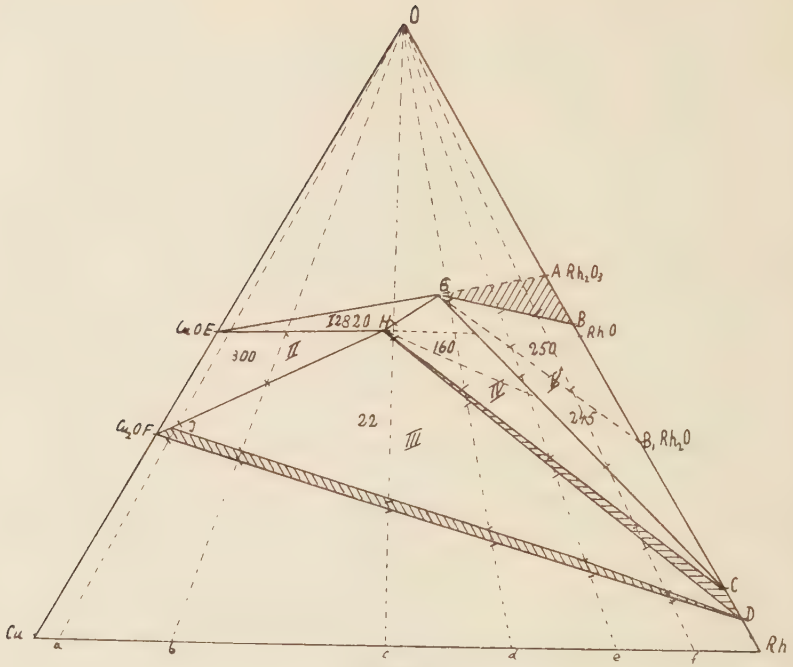
Figur 7.

Bei Rh_2O_3-reichen Bodenkörpern finden wir noch eine vierte Horizontale. (Fig. 7 und 8.) Sie liegt bei 250 mm etwas oberhalb der Rh_2O_3- und CuO-Linie und ist durch das Auftreten von Rh_2O in zwei Stufen geteilt. RhO bildet sich diesmal nicht. Ob das Rh_2O auch hier metastabil ist, wurde nicht untersucht. Ein Phasensprung führt zur 160-mm-Horizontalen hinüber, in der die niederen Rhodiumoxyde nicht mehr auftreten.



Figur 8.

Figur 9 gibt uns einen Gesamtüberblick über das System Rh-Cu-O. An den Ecken des gleichzeitigen Dreiecks sind je 100 Atome der Komponenten eingetragen. Die Seiten bilden die Randsysteme Cu-O, Rh-O und Cu-Rh. Auf der Geraden Cu-O ist die Zusammensetzung des CuO und Cu_2O, auf der Linie Rh-O die Werte, die beim isothermen Abbau des Rh_2O_3 gefunden wurden, in Atomprozenten eingetragen. Die Punkte auf der Legierungskante Cu-Rh geben uns das Metallverhältnis der abgebauten Präparate an. Die gestrichelten Geraden zum Scheitelpunkt sind die „Lauflinien", denen wir bei den betreffenden Abbauten folgen. Auf ihnen ist der Sauerstoffgehalt der Bodenkörper bei ausgezeichneten Punkten der einzelnen Abbaudiagramme (Anfang und Ende von Horizontalen und Lösungsgebieten) in Atomanteilen eingetragen. Diese Punkte geben, miteinander verbunden, die Begrenzungslinien der Phasendreiecke. Die schraffierten sind Mischkristallfelder: in ihnen ändert sich der Sauerstoffdruck, während er in den nichtschraffierten konstant bleibt, sie werden von univarianten



Figur 9.

Gleichgewichten gebildet. Die Zusammensetzung der Bodenphasen lesen wir aus den Eckpunkten der auftretenden Dreiecke ab. Unsere „Startlinie" ist die gestrichelte Gerade E.-A. Auf ihr beginnen die Abbauten, da Gemische von Rh_2O_3 und CuO untersucht wurden. Die Sauerstofftensionen der verschiedenen Druckfelder kommen in dieser Darstellung nicht zum Ausdruck, sind aber in die univarianten Felder eingeschrieben. Ihre Werte müßten auf der vierten, der Raumkoordinate, die senkrecht auf der Zeichenebene steht, eingetragen werden.

Die beherrschenden Phasen des Systems sind Punkt G und H. Sie sind an allen univarianten Gleichgewichten beteiligt. Phase G ist ein Kupfer-Rhodium-Spinell ($CuO \cdot Rh_2O_3$), der 0,2 Moleküle CuO löst. Die reine Verbindung tritt als Phase nicht auf. Rhodiumspinelle mit einem geringen Ueberschuß an

XO-Oxyd bilden sich auch in den Systemen Rh-Ca-O, u. Rh Zn-O. Punkt H hat die Zusammensetzung $Cu_2O \cdot Rh_2O_3 + 0{,}4\ CuO$. Die reine Verbindung entspricht dem $Cu_2O \cdot Cr_2O_3$ von L. und P. Wöhler (10) und dem $Cu_2O \cdot Al_2O_3$, $Cu_2O \cdot Mn_2O_3$ und $Cu_2O \cdot Fe_2O_3$, die von R. Schenck und F. Kurzen (11) beschrieben werden.

Bei Abbauten auf der Kupferseite des Dreiecks (Schnitt a und b) schneiden wir Feld I, II und III und das schmale schraffierte Lösungsgebiet. Feld I wurde bei unseren Versuchen nicht erfaßt. Als Bodenphasen liegen Phase G, H und CuO vor. Da nur mit dem Sauerstoffgehalt der Bodenkörper gearbeitet, nicht aufgebaut wurde, war der Spinell bereits bis zum $Cu_2O \cdot Rh_2O_3$ abgebaut. Wir befanden uns beim ersten Punkt der Abbaudiagramme bereits in Feld II, auf der 300-mm-Horizontalen. Ich habe versucht, Feld I durch Aufbau des Schnittes c zu erfassen, aber bei einem Druck von 600 mm kam ich nicht über die Linie H—G hinaus. (Kurve 2, Fig. 5.) Seine Sauerstofftension muß bei 1050° C, also noch höher liegen. Um sie angenähert festzulegen, wurde die Temperaturabhängigkeit dieses Feldes bei niedrigerer Temperatur (940 — 980° C) bestimmt und durch die $\log p - \frac{1}{T}$ — Gerade der Sauerstoffdruck für 1050° C errechnet. Er beträgt 2820 mm Hg.

In Feld II wird das überschüssige CuO zum Cu_2O abgebaut. Die dritte Phase, das $Cu_2O \cdot Rh_2O_3$ bewirkt die Erhöhung der CuO-Linie um 60 mm.

Feld III wird beherrscht von Phase H. Sie zeigt bei 1050° C eine Zerfallstension von 22 mm, ist also sehr fest. $Cu_2Rh_2O_4$ wird abgebaut einerseits zum Rhodiummetall mit dem so fest gelösten 0,8 Gew. % Sauerstoff, andererseits zur Phase I. Letztere ist eine Lösung von etwas $Cu_2Rh_2O_4$ in Cu_2O. Diese Lösung bewirkt den schrägen Abfall, in dem jedesmal die Abbaukurven enden und ist im Dreieck durch das schmale Mischkristallfeld I F D kenntlich. Unterhalb der Linie F—D konnten keine direkten Sauerstofftensionen mehr gemessen werden.

Zwischen Schnitt c und d schneiden wir zunächst noch Feld I, aber die 300 mm-Horizontale tritt nicht mehr auf. Wir kommen sofort in Feld IV. Es wird beherrscht vom Spinell. Seine Zerfallstension beträgt 160 mm. $CuO \cdot Rh_2O_3$ zerfällt nach der Gleichung

$$2\ CuRh_2O_4 = Cu_2Rh_2O_4 + Rh_2O_3 + 1/2\ O_2$$

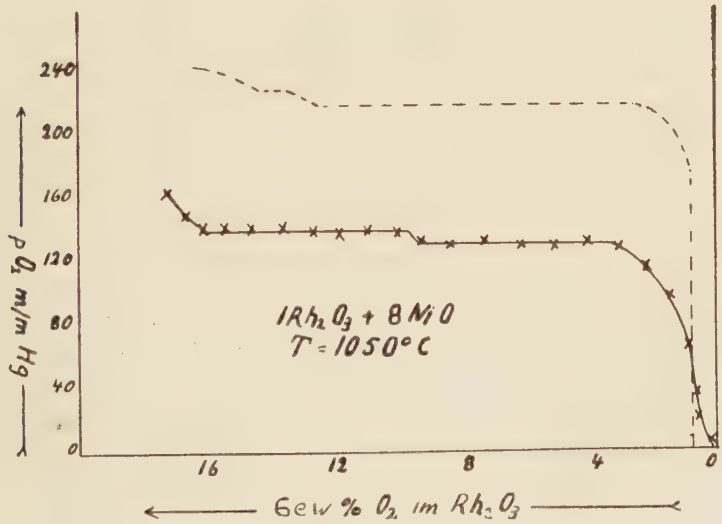
Das freiwerdende Rh_2O_3 wird zur Phase C, dem Rhodium mit 2.3% O_2 abgebaut. Im reinen System Rh-O ist es der Endpunkt der langen Horizontalen (Fig. 1). Die gestrichelten Linien zeigen die Stufen an, die durch das metastabile Auftreten von RhO und Rh_2O verursacht werden. Phase C und D sind ineinander löslich. Sie bedingen den schrägen Abfall zwischen der 160 mm und 22-mm-Horizontalen und bilden in Figur 9 das schmale Lösungsgebiet H C D. Ist Rh_2O_3 bis D abgebaut, zerfällt das $Cu_2Rh_2O_4$. Als Bodenphasen treten wieder H, I und D auf, und der Versuch läuft wie beim Schnitt a und b.

Haben die Bodenkörper einen Ueberschuß von Rh_2O_3, so schneiden wir auch Feld I nicht mehr. Es bildet sich der Spinell, und das überschüssige Rh_2O_3 wird abgebaut. Von dem Lösungsgebiet A B G konnte im Abbau nur ein kurzes Stück erfaßt werden. A löst sich in B. Im Punkt B ist die Lösung abgebaut, und es tritt eine neue Phase des reinen Systems Rh-O auf, je nach dem Falle das metastabile Rh_2O oder das stabile Produkt, das dem Punkt C entspricht. Weiter geht diesmal der Abbau des Rh_2O_3 nicht. Dann zerfällt der Spinell, und die Kurve verläuft wie beim Schnitt d.

Die größte Aktivierung bekommen wir gegen alles Erwarten auf der Kupferseite, zunächst die gewaltige Erhöhung beim Zerfall von $CuRh_2O_4$ zum $Cu_2Rh_2O_4$ neben CuO und dann noch die durch die Gegenwart von $Cu_2Rh_2O_4$ erhöhte CuO-Linie. Auf der Rhodiumseite dagegen kommen wir nur soeben über die Tension des reinen Rh_2O_3 hinaus.

3. **Rh-Ni-O.**

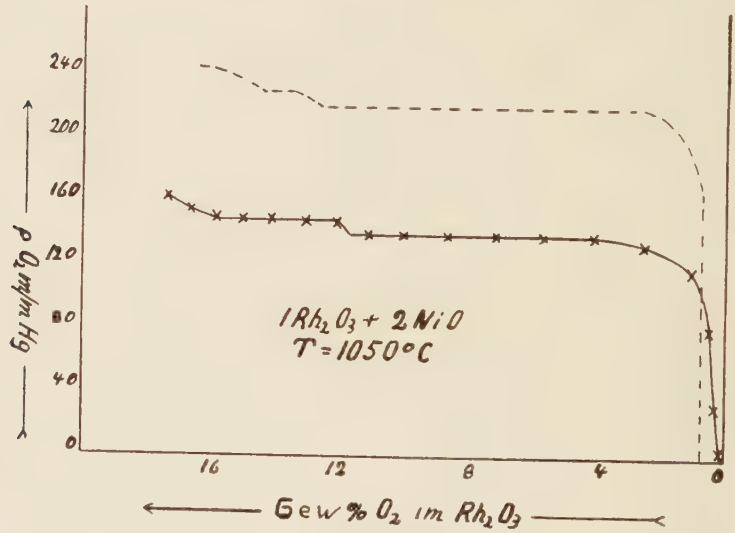
Es wurden Mischungen von NiO und Rh_2O_3 in den verschiedensten Verhältnissen untersucht. Obwohl bei der Versuchstemperatur, sie betrug wie beim Cu-Rh-O 1050° C, nur der Sauerstoff des Rh_2O_3 abgebaut werden kann, ist das System sehr kompliziert. Zur völligen Klärung wurde wiederum das Dreiecksdiagramm konstruiert. Neben der Rh_2O_3-Linie, die beim Ueberschuß von Rh_2O_3 im Bodenkörper auftritt, finden wir noch zwei weitere univariante Gleichgewichte. Ihre Drucke differieren allerdings nur um 5 mm. Dazwischen existieren die verschiedensten Lösungsgebiete. Die das System beherrschenden Bodenphasen konnten nicht, obwohl sie eine ganzzahlige stöchiometrische Zusammensetzung haben, auf bekannte Verbindungen zurückgeführt werden. Ich werde bei der Erläuterung des Dreiecksdiagrammes näher auf sie zurückkommen.



Figur 10.

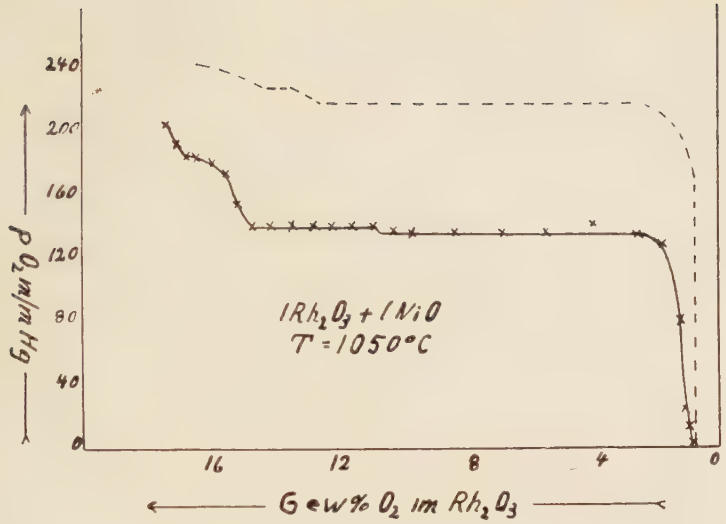
Ueber die einzelnen Abbauisothermen ist wenig zu sagen. Ein Ueberschuß von NiO drückt die Zerfallstension des Rh_2O_3

von 240 mm auf 140 mm herab, (Fig. 10) verfestigt das Rh_2O_3 also erheblich. Ein kleiner Anknick deutet auf ein Lösungsgebiet zu Beginn des Abbaues hin. Bei der Stufe in der langen Horizontalen tritt nicht, wie vielleicht angenommen werden könnte, RhO oder Rh_2O als Phase auf, sondern hier stellt eine neue Bodenphase einen neuen Gleichgewichtsdruck ein. Die Kurve endet in einem flachen bivarianten Gleichgewicht, das ganz am Ende einen Wendepunkt aufweist.



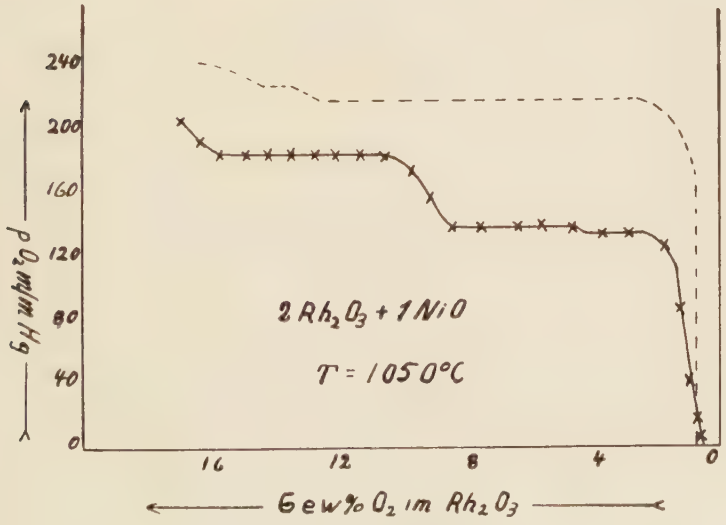
Figur 11.

Beim Schnitt 1 Rh_2O_3 + 2 NiO (Fig. 11) bekommen wir ein entsprechendes Abbaudiagramm. Nur die Stufe hat sich etwas nach links verschoben. Bei diesen beiden nickelreichen Mischungen wurde dem Rh_2O_3 der gesamte Sauerstoff entzogen. NiO hebt die Löslichkeit des Sauerstoffs im Rhodiummetall auf. Vielleicht sind es aber auch Meßfehler, denn bei sämtlichen anderen Bodenkörpern blieben wieder die 0,8 Gew. % O_2 gelöst.



Figur 12.

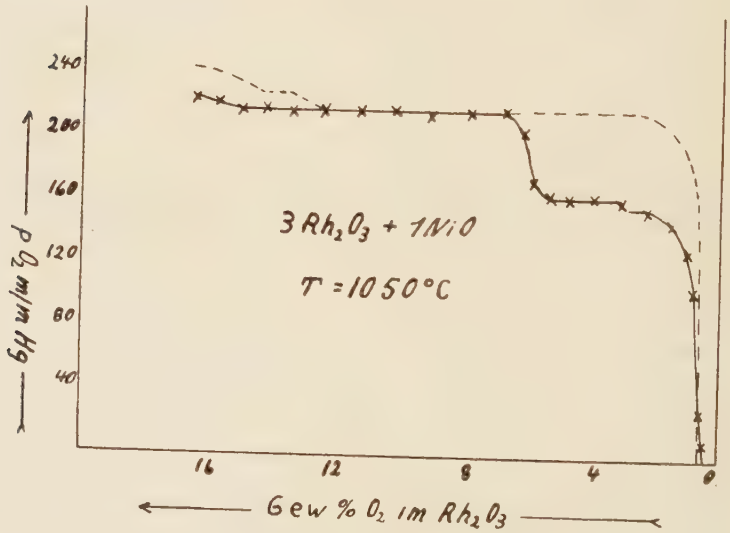
Beim Mischungsverhältnis 1 Rh_2O_3 + 1 NiO (Fig. 12) liegen die Anfangsdrucke bedeutend höher. Wiederum beginnt



Figur 13.

die Kurve mit einem steilen Abfall. Bei 190 mm weist sie einen Knick auf und mündet über ein zweites Lösungsgebiet in die 140-mm-Horizontale ein.

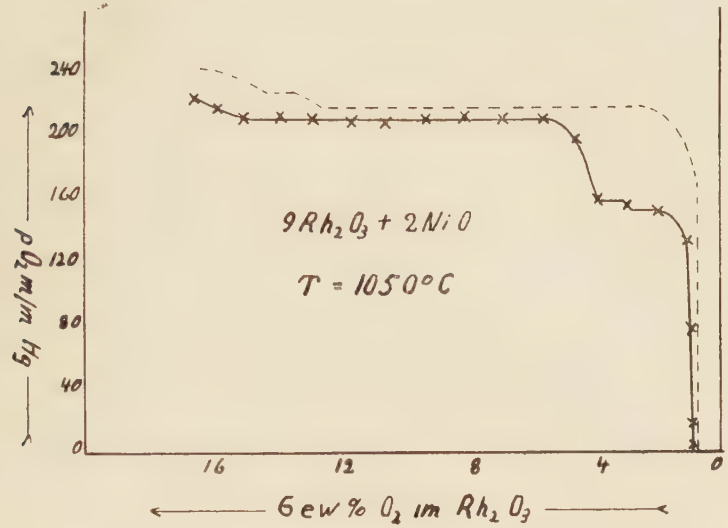
Untersuchen wir noch Rh_2O_3-reichere Bodenkörper, bildet sich der Knick zur neuen Horizontalen aus. Es ist die Rh_2O_3-Linie, die mit steigendem Rhodiumgehalt auf Kosten der unteren Horizontalen immer länger wird. (Fig. 13—16.) Beim extremsten Oxydverhältnis 1 NiO + 10 Rh_2O_3 (Fig. 16) sind die niedrigen Lagen zu einem Wendepunkt zusammengeschrumpft.



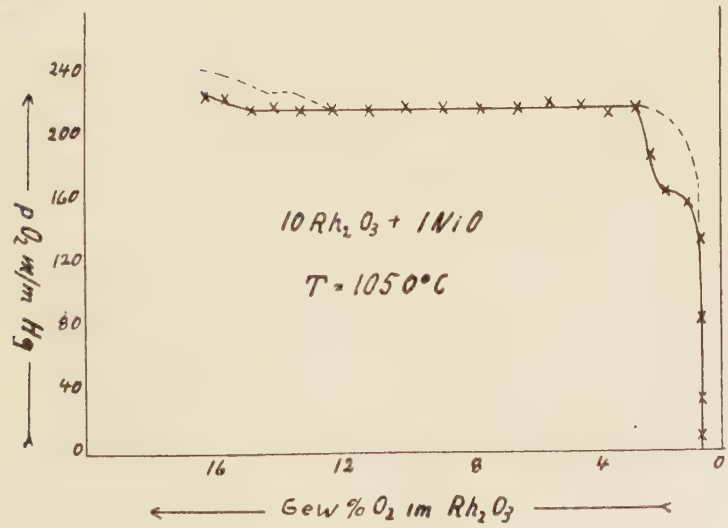
Figur 14.

Die Schwankungen der Drucke, die besonders an der Rh_2O_3-Linie beobachtet wurden, (bei einem Versuch lag die Horizontale bei 190 mm, beim nächsten bei 218 mm) sind wahrscheinlich auf Fehler bei der Temperaturmessung zurückzuführen. Die Abbauten wurden in verschiedenen Oefen durchgeführt. Durch die lange Beanspruchung bei der hohen Tem-

peratur konnte sich die Thermokraft der Thermoelemente ein wenig geändert haben, sie zeigten niedrigere Temperaturen an,



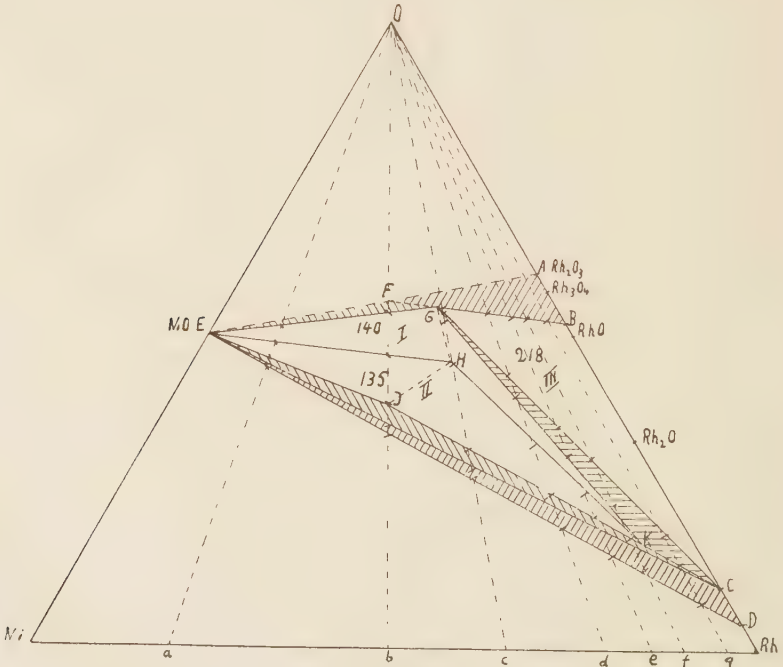
Figur 15.



Figur 16.

als in Wirklichkeit vorlagen. Proportional mit der hohen Horizontalen verschoben sich auch die niederen Lagen. Versuche in demselben Ofen stellten auch bei verschiedenem Mischungsverhältnis immer denselben Druck längs der entsprechenden Horizontalen ein. Als reelle Messung möchte ich die höchste Lage bei 218 mm annehmen, da im gleichen Ofen auch der Rh_2O_3-Abbau durchgeführt wurde.

Figur 17 gibt uns wieder den Gesamtüberblick über das System. Wie im Dreieck Cu-Rh-O sind alle Werte in Atomprozenten eingetragen. Die Vielzahl der Schnitte auf der rechten Dreiecksseite war erforderlich, um die Tensionsschwankungen der Horizontalen zu klären. Die schraffierten Felder sind wiederum Mischkristallgebiete, die nicht schraffierten werden von univarianten Gleichgewichten gebildet. Die ausgezogenen Linien sind durch Versuchsergebnisse belegt, wäh-



Figur 17.

rend die gestrichelten nur auf Grund von Ueberlegungen eingezeichnet wurden. Unsere „Startlinie" ist die Gerade A—E. Unterhalb der Linie E—D sind bei 1050° C die Sauerstofftensionen so klein, daß sie nicht mehr direkt gemessen werden können.

G ist, wie aus dem Diagramm ersichtlich, nicht der Spinell $NiO \cdot Rh_2O_3$, steht aber zu den Spinellen in enger Beziehung, denn Phase G liegt sowohl auf der Verbindungslinie NiO-Rh_3O_4 wie auf der Geraden RhO-Ni_2O_3. Daraus geht hervor, daß es sich um eine ausgezeichnete Atomanordnung im Gitter handelt. Wenn man diese Phase, die die Zusammensetzung $Ni_3Rh_6O_{11}$ hat, näher beschreiben will, kann man sie aus 3 NiO + 2 Rh_3O_4 aufgebaut annehmen.

Die Koordinaten für Punkt H geben seine Zusammensetzung als $Ni_{1,6}Rh_3O_4$ oder verdoppelt angenähert $Ni_3Rh_6O_8$. Die Versuche, diese merkwürdige Verbindung auf bekannte einfache Bausteine zurückzuführen, will nicht recht gelingen. Man kann die Bruttoformel auflösen in 4 RhO + Rh_2O + 3 NiO, um sich ein Bild von der Elektronenverteilung zu machen. Obwohl sie sich nicht einfacher zerlegen läßt, ist es auffällig, daß sie sowohl auf der Verbindungslinie Ni-Rh_3O_4 (3 Ni · 2 Rh_3O_4) wie auch auf der von Ni_2O_3 zum Rh_2O (2 $Rh_2O \cdot Ni_2O_3$) liegt. Auch hier muß also eine ausgezeichnete Atomanordnung vorliegen. Da im folgenden noch einige Mal auf die Lage solcher Phasenpunkte auf derartig ausgezeichneten Linien eingegangen werden muß, sei hervorgehoben, daß dies keine direkt chemische, sondern nur eine kristallchemische Bedeutung hat. Sie ist besonders wichtig für die Aufstellung des Kristallmodells.

Phase I ist die Verbindung $Ni_{3,1}Rh_3O_4$, also H ($Ni_3Rh_6O_8$) vermindert um 1 Rh_3O_4 oder H mit der doppelten Anzahl Ni-Atome. Auch diesmal liegt der Punkt auf dem Schnitt zweier definierter Linien (Rh_3O_4-Ni und NiO-Rh_4O). Bei allen drei Punkten wurden aus den Koordinaten 0,1 Moleküle NiO bzw. Atome Ni zu viel abgelesen als dem exakten stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

Auch Phase K ist nicht unwichtig, wenn sie auch nicht wie die drei genannten durch ihren Zerfall ein Gleichgewicht beherrscht, so ist sie doch an der Druckeinstellung der beiden niederen Horizontalen beteiligt. Ihre Zusammensetzung ist $Ni_3Rh_{31}O_7$. Sie liegt auf der Verbindungslinie von der Legierung RhNi zum Rh_4O.

Der Verlauf der einzelnen Abbauten ist an Hand des Dreiecks leicht zu erklären. Mit nickelreichen Schnitten (a und b) schneiden wir zunächst das Mischkristallfeld E F G. Im Abbaudiagramm erkennen wir es an den Anknicken. Als Bodenphasen liegen NiO, $Ni_3Rh_6O_{11}$ und $Ni_2Rh_2O_5$ vor. Leztere wird zum $Ni_3Rh_6O_{11}$ abgebaut. Zwei von ihnen müssen isomorph mischbar sein.

Bei Beginn der Horizontalen kommen wir in Feld I. Als Bodenphasen haben wir E, G, H und K. Da wir drei Komponenten haben, wäre das univariante Gleichgewicht mit diesen vier festen Phasen überdefiniert. Es ist nur so zu erklären, daß Feld I nochmals unterteilt ist, und zwar durch die Linie G—H, die hier fast mit der „Lauflinie" c zusammenfällt. Es entstehen dann die beiden Dreiecke E G H und G H K. Beide haben Phase G und H gemeinsam, einmal neben NiO das andere Mal neben K. G wird nach der Gleichung

$$2\ Ni_3Rh_6O_{11} = 2\ Ni_3Rh_6O_8 + 3\ O_2$$

zu H abgebaut. NiO oder K, je nachdem, ob wir rechts oder links vom Schnitt c liegen, sind schon vorher gebildet. Dadurch ist es erklärlich, daß beide Felder den Druck von 140 mm oder solch minimale Druckdifferenz aufweisen, daß sie mit unserer Methode nicht wahrgenommen wird.

Die niedere Horizontale bildet das Feld II. $Ni_3Rh_6O_8$ wird zu $Ni_3Rh_3O_4$ abgebaut. Daneben liegen als Bodenphasen noch NiO und K vor. Wir haben also analoge Verhältnisse wie in Feld I. Auch hier muß noch eine Trennungslinie, wahrscheinlich von H nach I, verlaufen. Bei Bodenkörpern links vom Schnitt b finden wir als dritte feste Phase NiO, rechts K.

An die Horizontale schließt sich in den Abbauisothermen das bivariante Schlußstück an. Im Dreieck bildet es das Feld

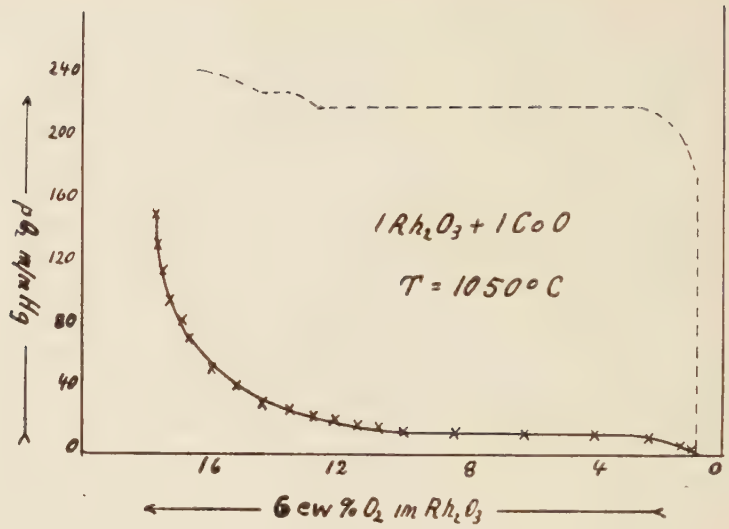
E I C D. Durch den Wendepunkt, der allerdings nur in den mittleren Schnitten klar erkennbar ist, wird es in zwei Dreiecke geteilt. Im ersten E I C wird I zu NiO und C (Rh + 2,3 Gew. % O_2) abgebaut. K zerfällt. Durch isomorphe Mischbarkeit von I in C stellt sich das bivariante Gleichgewicht ein. Im unteren Dreieck wird dem System der letzte reaktionsfähige Sauerstoff entzogen. C und D sind die aus dem reinen System Rh-O bekannten Phasen.

Bei Schnitten rechts vom Mischungsverhältnis 1 : 2 (Schnitt c) wird zunächst der Ueberschuß von Rh_2O_3 abgebaut. Wie beim Dreieck Rh-Cu-O beginnen wir mit einem Mischkristallfeld. Als Bodenphasen liegen $Ni_2Rh_2O_5$ und eine Lösung von Phase A in B vor. Ist das Rh_2O_3 bis B abgebaut, geht $Ni_2Rh_2O_5$ über in $Ni_3Rh_6O_{11}$. Erst dann wird dem Rh_2O_3 weiter Sauerstoff entzogen. Die lange Horizontale des Systems Rh-O bildet Feld III. Als Bodenphasen finden wir G, B und C. B und C sind die aus dem Diagramm Rh-O bekannten Phasen. G ändert sich nicht.

Dem schmalen Mischkristallfeld liegen Phase G, C und K zu Grunde. Wie sie ineinander löslich sind, läßt sich nicht entscheiden. Für den Schnitt g ist charakteristisch, daß er Feld I und II nicht mehr schneidet. Im Abbaudiagramm finden wir ja auch nur einen Wendepunkt.

4. **Rh-Co-O.**

Obwohl Kobalt und Nickel im periodischen System nebeneinander stehen und sich in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, zeigen sie mit Rh_2O_3 vollständig verschiedene Ergebnisse. Vom System Rh-Co-O wurde allerdings nur ein Schnitt (1 Rh_2O_3 + 1 CoO) untersucht. (Fig. 18.) Die Verfestigung des Rh_2O_3 ist bedeutend größer als beim entsprechenden NiO-Zuschlag. (Fig. 12.) Ein großes Mischkristallfeld geht allmählich in ein univariantes Gleichgewicht über, das am Schluß wieder in ein Lösungsgebiet abknickt.



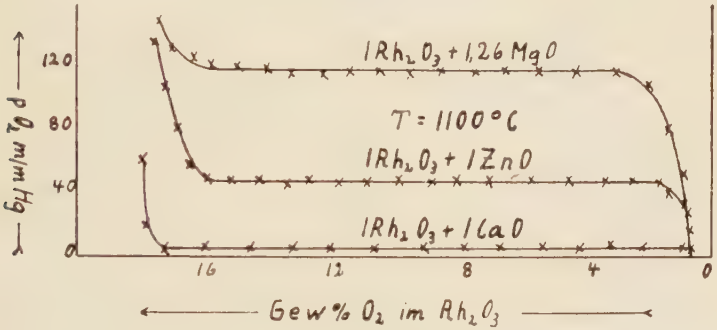
Figur 18.

Der Kurvenverlauf könnte folgendermaßen gedeutet werden. Zunächst bildet sich der Spinell $CoO \cdot Rh_2O_3$. Aus ihm wird Rh_2O_3 abgebaut. Das freiwerdende CoO löst sich in dem restlichen $CoRh_2O_4$. Als Bodenphasen liegen somit Rhodiummetall und die Lösung von CoO in $CoRh_2O_4$ vor. Ist die Hälfte des Rh_2O_3 abgebaut, hat sich die Verbindung $2\ CoO \cdot Rh_2O_3$ gebildet, tritt als dritte Phase freies CoO auf. Im Abbaudiagramm befinden wir uns jetzt am Beginn der Horizontalen. Dieses Dikobaltrhodiit ist sehr fest. Es zeigt bei 1050° C eine Zerfallstension von 12 mm. Das bivariante Gleichgewicht am Ende der Kurve ist aus dem Abbau des reinen Rh_2O_3 zu erklären. Ob diese Deutung den Tatsachen entspricht, muß das Dreiecksdiagramm ergeben; doch hierfür wären mehrere Versuche erforderlich.

5. Rh-Ca-O, Rh-Zn-O, Rh-Mg-O.

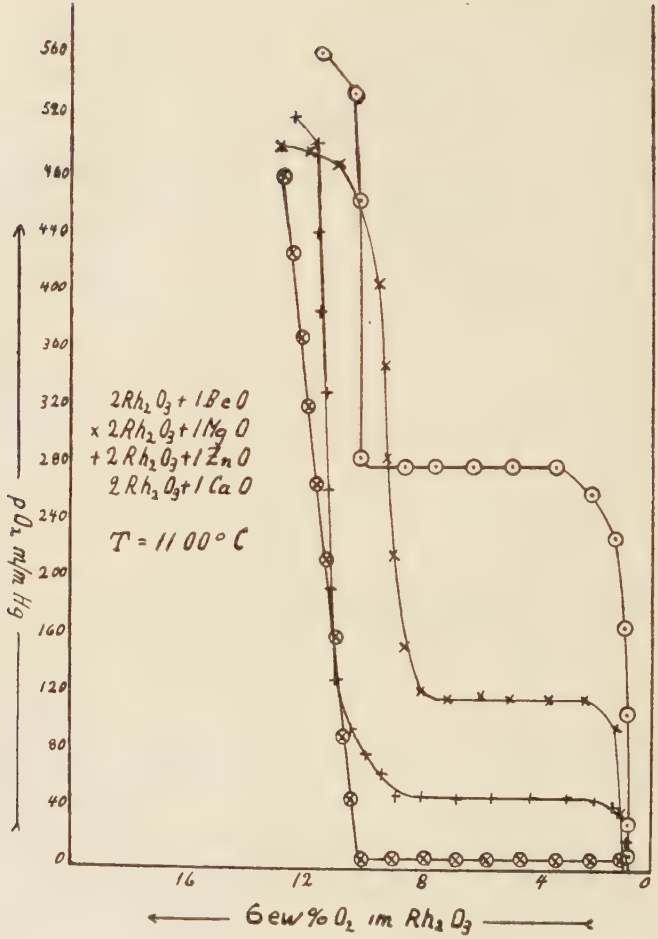
Diese drei Systeme können zusammen besprochen werden. Sie geben vollkommen analoge Abbauisothermen. Von jedem wurden zwei Mischungsverhältnisse, einmal bei der Spinell-

zusammensetzung ($XO + Rh_2O_3$) (Fig. 19) und einmal beim Ueberschuß von Rh_2O_3 ($XO + 2\ Rh_2O_3$) (Fig. 20) untersucht. Beim Mg-Rh-O wurde infolge eines Rechenfehlers bei der Einwage die Mischung $1{,}26\ MgO + 1\ Rh_2O_3$ eingebaut. Alle Zuschläge gehen mit dem Rh_2O_3 Verbindungen ein und drücken die Tension des Rh_2O_3 beträchtlich herab. Die Abbauten wurden bei 1100° C durchgeführt. Bei dieser Temperatur liegt der Gleichgewichtsdruck des reinen Rh_2O_3 bei 500 mm. Aus den beiden Schnitten konnte für jedes System das Dreiecksdiagramm aufgestellt werden. (Fig. 21—23.)



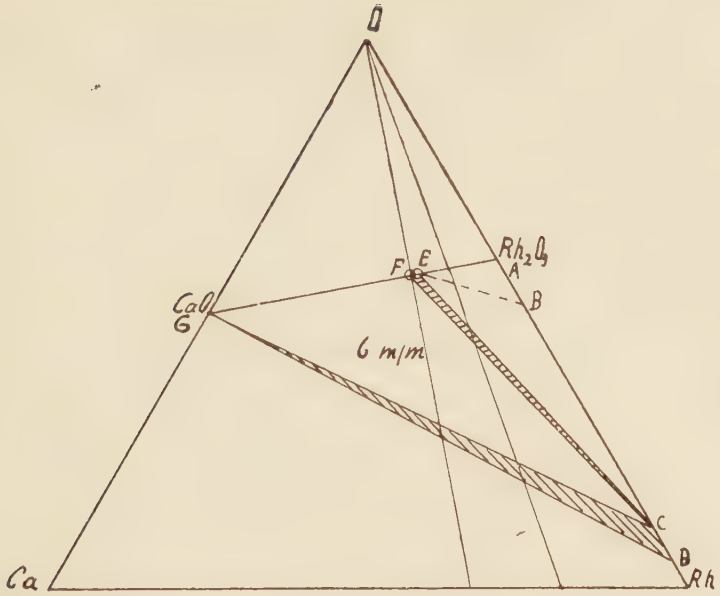
Figur 19.

Die entstehenden Verbindungen sind Spinelle. Alle lösen wie das $CuRh_2O_4$ einen bestimmten Prozentsatz XO-Oxyd. Beim $CaRh_2O_4$ und $ZnRh_2O_4$ ist dieses Lösungsvermögen nur klein; sie nehmen beide etwa 0,2 Moleküle auf. $MgRh_2O_4$ löst dagegen wie der Kobalt-Rhodiumspinell noch ein ganzes Molekül MgO unter Bildung des Dimagnesiumrhodiits. Diese isomorphe Mischbarkeit bedingt die bivarianten Gleichgewichte am Anfang der Abbaudiagramme in Figur 19 und die Mischkristallfelder E F C in den Dreiecksdiagrammen.



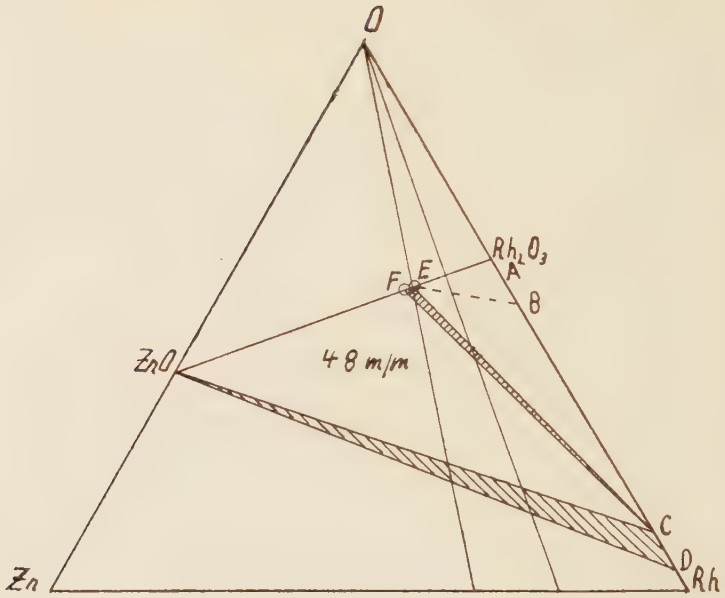
Figur 20.

Die charakteristischen Phasen, welche die gewaltigen Verfestigungen geben, sind nicht die reinen Spinelle, sondern beim MgO die Dimagnesiumverbidung, beim CaO und ZnO die gesättigte Lösung von Spinell + XO-Oxyd.



Figur 21.

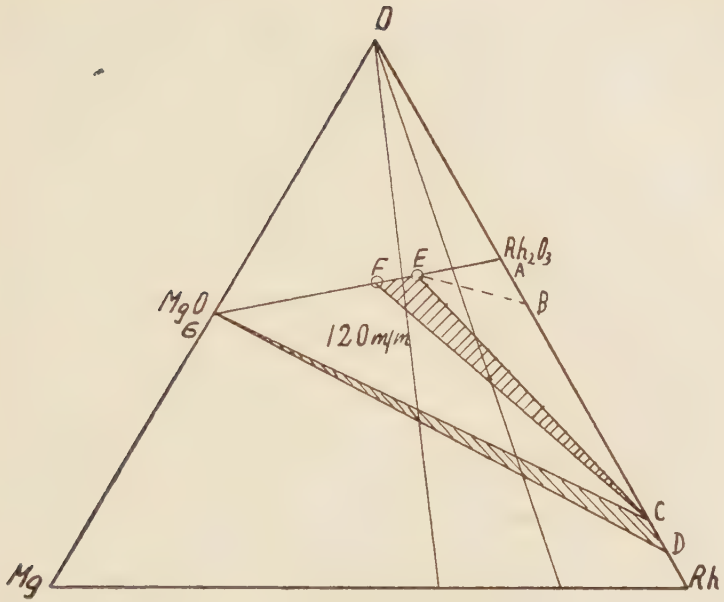
Bei Untersuchung der rhodiumreichen Bodenkörper wird zunächst der Ueberschuß an Rh_2O_3 abgebaut. Bei unseren Versuchen erfaßten wir die Rh_2O_3-Linie nicht mehr. Wir befanden uns schon auf dem Abfall zur niederen Horizontalen, also im Lösungsgebiet E F C. Das bivariante Gleichgewicht am Schluß sämtlicher Abbauisothermen folgt aus dem Rh_2O_3-Abbau durch Lösung von C in D.



Figur 22.

Am beständigsten ist der Calcium-Rhodium-Spinell mit 0,2 Mol. CaO. Er zeigt bei 1100° C nur eine Zerfallstension von 6 mm gegen 500 mm des reinen Rh_2O_3. Es folgt der $ZnRh_2O_4$ + 0,2 ZnO mit 48mm. Das $Mg_2Rh_2O_5$ ist bedeutend lockerer. Sein Gleichgewichtsdruck liegt bei 1100° C bei 120 mm. SrO- und BaO-Zuschläge wurden nicht untersucht, und wenn man Analogien zu den erdalkalihaltigen Doppelsulfiden aufstellen will, müßte die Verfestigung noch größer als beim Zusatz von CaO sein.

Die Spinelle bilden sich aus den Oxydmischungen bei 930° C. Beim Anheizen stellte sich zuerst die Gleichgewichtslage des reinen Rh_2O_3 ein. Bei 930° C fiel der Druck. Es hatte sich die Verbindung gebildet, deren Zerfallstension ja bedeutend niedriger ist. Der Bodenkörper nahm wieder Sauerstoff, der schon in die Gasphase abgegeben war, auf und stellte den Gleichgewichtsdruck des Spinells ein.



Figur 23.

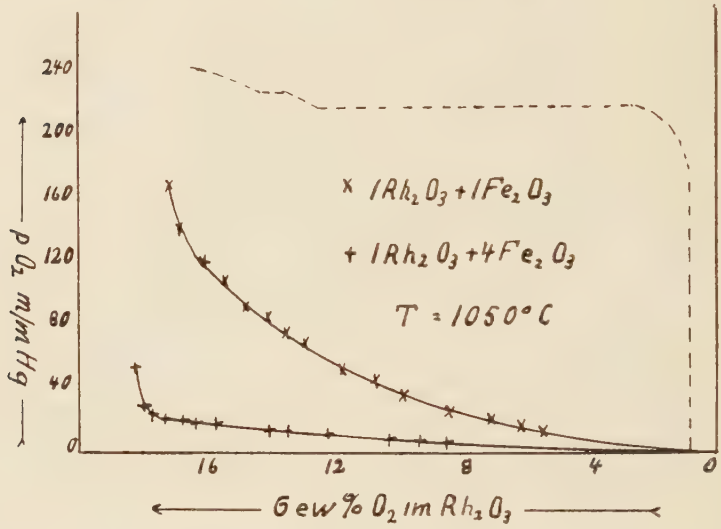
Diese Erscheinung wurde bei sämtlichen untersuchten Systemen, bei denen Verbindungen auftraten, mit Ausnahme des Systems Rh-Ni-O. gemacht. Bei 930° C ist die molekulare Beweglichkeit merkbar. Die Komponenten können sich zu einer Verbindung umlagern.

6. Rh-Be-O.

Auch BeO bildet mit Rh_2O_3 den Spinell. Es wurde nur ein Abbau durchgeführt, der aber das System vollständig klärt. Untersucht wurde ein Bodenkörper von der Zusammensetzung 1 BeO + 2 Rh_2O_3 (Fig. 20). Wir kommen senkrecht von der Rh_2O_3-Linie auf die Spinellhorizontale herab. Sie liegt bei 280 mm. $BeRh_2O_4$ löst kein BeO und ist nach dem $CuRh_2O_4$ von allen anderen entsprechenden Verbindungen die lockerste.

7. $Rh_2O_3 + Fe_2O_3$.

Die Systeme, in denen X_2O_3-Oxyde zum Rh_2O_3 zugeschlagen wurden, interessierten besonders, da erstens Mischkristalle $X_2O_3 + Rh_2O_3$ und zweitens Verbindungen vom Typ $RhO \cdot$



Figur 24.

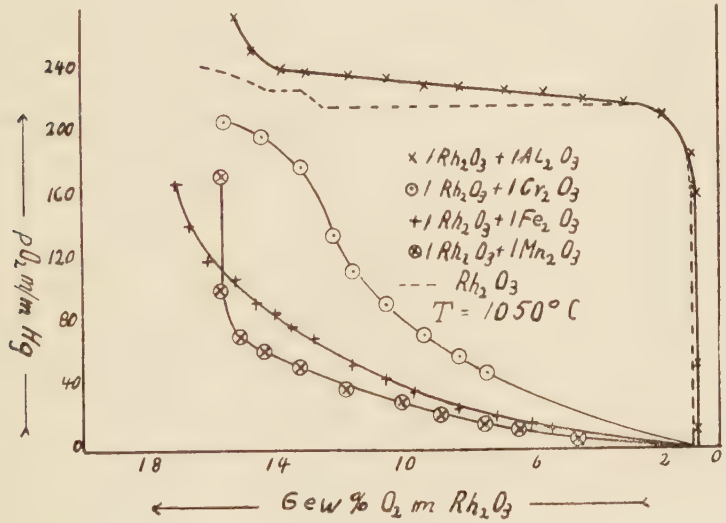
X_2O_3 und $Rh_2O \cdot X_2O_3$ auftreten, somit die niederen Rhodiumoxyde stabilisiert werden konnten.

Im System Rh-Fe-O überwiegt bei 1050° C die Isomorphie zwischen Fe_2O_3 und Rh_2O_3. Zwei verschiedene Mischungen 1 Rh_2O_3 + 1 Fe_2O_3 und 1 Rh_2O_3 + 4 Fe_2O_3 wurden untersucht (Fig. 24). Beide geben typische Isomorphiekurven. Dem bivarianten Gleichgewicht liegen als Bodenphasen Mischkristalle Rh_2O_3 Fe_2O_3 und Rhodiummetall zu Grunde. Rh_2O_3 und Fe_2O_3 kristallisieren im rhomboedrischen System. Ihre Gitterkonstanten stimmen gut überein. (Rh_2O_3: a = 5,47 Å; $\alpha = 55° 47'$. Fe_2O_3: a = 5,42 Å; $\alpha = 55° 17'$.) Die Mischkristalle sind sehr fest. Die Sauerstofftension des Rh_2O_3 wird stark herabgedrückt. Ein größerer Zuschlag von Fe_2O_3 hat eine stärkere Verfestigung zur Folge.

8. $Rh_2O_3 + Cr_2O_3$.

Auch hier überwiegt bei 1050° C die Isomorphie zwischen den Sesquioxyden. (Kurve 2, Fig. 25.) Die Mischkristalle Rh_2O_3 Cr_2O_3 sind aber längst nicht so fest wie die mit Fe_2O_3. Auch Cr_2O_3 zeigt den Korundtypus, doch sind seine Konstanten erheblich kleiner als im Rhodiumoxydgitter. (a = 5,35 Å, α = 54° 58′.) Die Differenzen von a und α sind annähernd doppelt so groß wie beim Rh_2O_3-Fe_2O_3.

Die Gleichgewichte stellten sich nur sehr träge ein. Wir versuchten die Einstellzeiten dadurch zu verkürzen, daß wir



Figur 25.

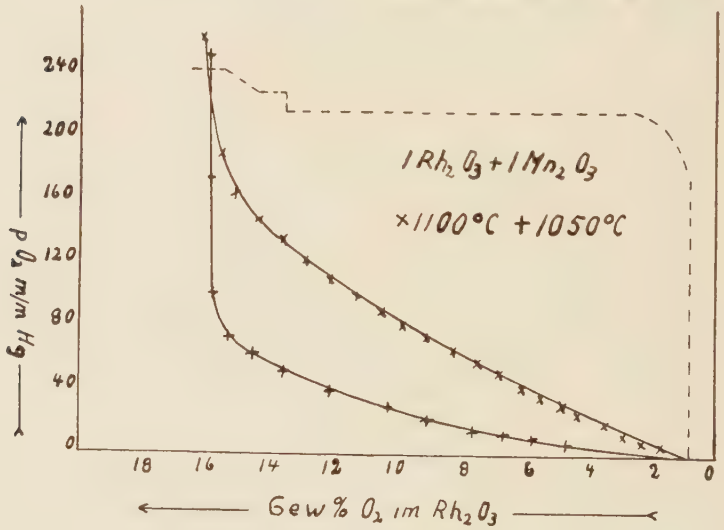
das Oxydgemisch 24 Stunden unter strömendem Sauerstoff bei 1000° C erhitzten. Doch auch jetzt war die Einstellung noch schlecht. Wir mußten zwischen den einzelnen Gasabnahmen immer noch Tage warten, um die reelle Gleichgewichtslage zu bekommen.

Für den Wendepunkt in der Kurve habe ich keine Erklärung. In einem früheren Abbau, bei dem allerdings nicht die

wirklichen Gleichgewichtsdrucke gemessen wurden, ist für diese Anomalie gegenüber den anderen Mischkristallkurven keine Andeutung da.

9. **$Rh_2O_3 + Mn_2O_3$.**

Die festesten Mischkristalle geht das Mn_2O_3 mit dem Rh_2O_3 ein. (Kurve 4, Fig 25.) Ihre Sauerstofftension liegt noch unter der der Fe_2O_3 Rh_2O_3-Kristalle.



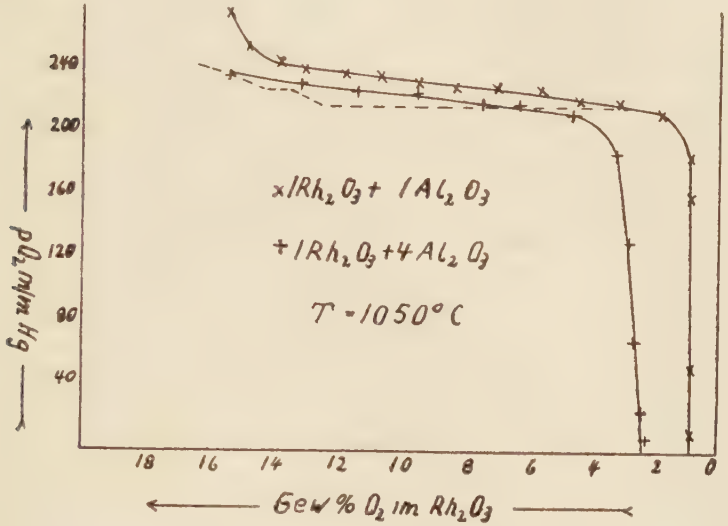
Figur 26.

Beim Anheizen stellte das System zunächst einen weit größeren Druck ein, als dem Mischkristall und auch dem reinen Rh_2O_3 entsprach. Es hatte sich der Spinell $RhMn_2O_4$ gebildet. Er ist sehr locker gebunden und zerfällt bei 1000° C wieder in Mn_2O_3 und Rh_2O_3. Der Druck müßte nun bis zur Gleichgewichtslage des Mischkristalles zurückgehen. Das geschieht aber nicht vollständig, da der Sauerstoff nur sehr schlecht wieder aufgenommen wird. Dieses deutet der senkrechte Abfall zu Beginn der Kurve an. Wäre lange genug mit der ersten Gasabnahme gewartet worden, wahrscheinlich

Wochen, hätten sich dieselben Verhältnisse wie beim Fe_2O_3-Rh_2O_3 ergeben.

Von diesem System wurde ein Mischungsverhältnis (1 Rh_2O_3 + 1 Mn_2O_3) bei zwei Temperaturen 1050 und 1100° C. gemessen (Fig. 26). Bei 1100° C bekommen wir wieder die typische Isomorphiekurve.

10. **Rh_2O_3 + Al_2O_3.**



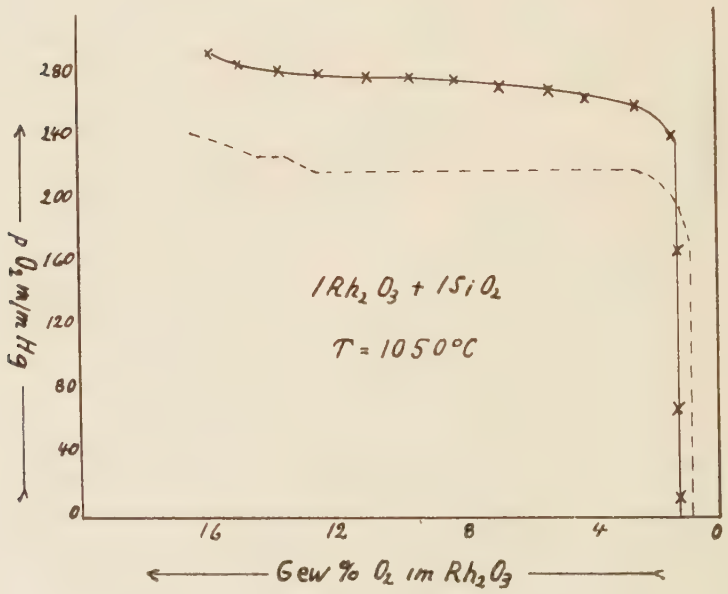
Figur 27.

Wichtig war zu wissen, welchen Einfluß Al_2O_3 auf Rh_2O_3 ausübt, weil bei sämtlichen Versuchen die Bodenkörper in Schiffchen aus gesintertem Aluminiumoxyd lagen. Es zeigt, wie aus den Gitterkonstanten zu erwarten ist, (a = 5,12, α = 55° 17′) von allen Zuschlägen den geringsten Einfluß. (Fig. 27.) Wenn ein feinverteiltes Präparat gut gemischt mit dem zu messenden Oxyd nur so geringe Tensionsänderungen hervorruft, kann der Einfluß vom gesinterten Material, wie er bei unseren Schiffchen vorlag, mit gutem Gewissen vernachlässigt werden. Es sei denn, daß Zuschläge mit dem Schiffchen-

material reagierten, was aber nur in untergeordnetem Maße der Fall war.

Zwei Mischungsverhältnisse (1 : 1 und 1 : 4) wurden abgebaut. Die geringe Erhöhung über die Rh_2O_3-Linie kann nur durch das Auftreten der niederen Rhodiumoxyde verursacht sein. In welcher Weise sie sich mit dem Al_2O_3 verbinden, läßt sich nicht entscheiden, da neben dieser Verbindungsbildung auch noch Isomorphieverhältnisse mitspielen. Ein erhöhter Al_2O_3-Zuschlag drückt die Tension der entstandenen Verbindung herab und vergrößert die nicht abbaufähige Menge Sauerstoff im Rhodiummetall.

11. $Rh_2O_3 + SiO_2$ und $Rh_2O_3 + CeO_2$.

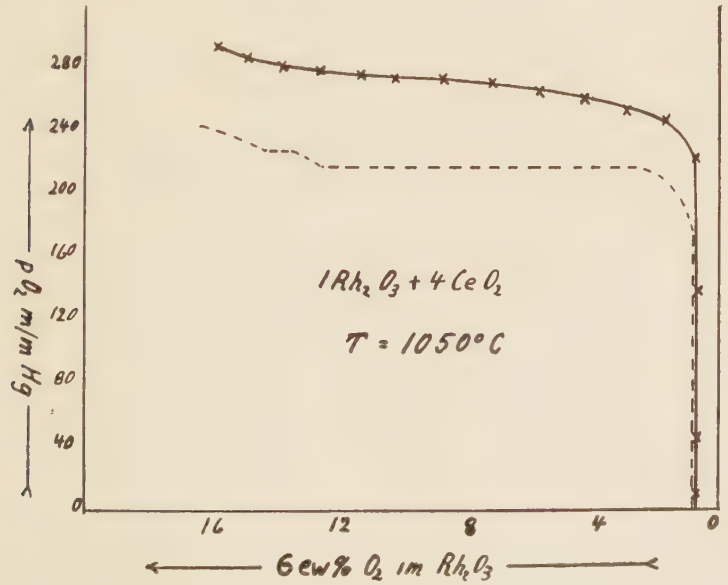


Figur 28.

Von beiden Systemen wurde der Bodenkörper Rh_2O_3 + 4 SiO_2 bzw. 4 CeO_2 untersucht. Sie ergeben Abbauisothermen mit nur geringfügigen Unterschieden; sie decken sich fast.

Beim System Rh-Si-O läßt sich für den Kurvenverlauf eine sinngemäße Erklärung geben. Rh_2O_3 wird aktiviert, die Sauerstofftension ist größer als beim reinen Rh_2O_3. Am Gleichgewicht ist also ein niederes Rhodiumoxyd beteiligt. Es entstehen Rhodiumsilikate. Bis zum Wendepunkt bei 8 Gew. % O_2 — hier ist alles Rh_2O_3 bis zum Rh_2O abgebaut — beteiligt sich das zweiwertige Rhodium, von da an nach rechts die einwertige Stufe an der Bildung der Silikate. Das bivariante Gleichgewicht resultiert aus isomorpher Mischbarkeit mit überschüssigem SiO_2.

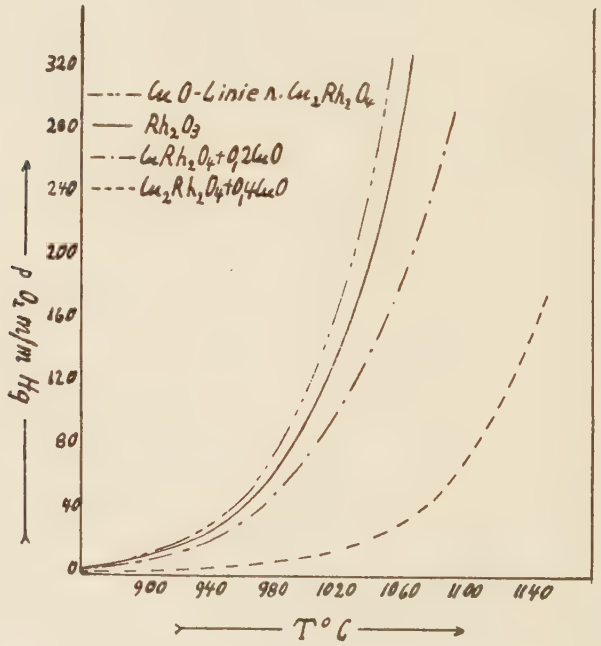
Aber woraus soll sich derselbe Kurvenzug beim Zuschlag von CeO_2 ergeben? Eine gewisse Analogie zum System Rh-Si-O muß da sein, sonst würden die Kurven nicht so genau denselben Verlauf zeigen. Eine Beteiligung der niedrigen Wertigkeitsstufen des Rhodiums steht fest. Vielleicht haben wir es mit einer Adsorption des RhO, Rh_2O oder des Metalles am Zuschlag zu tun.



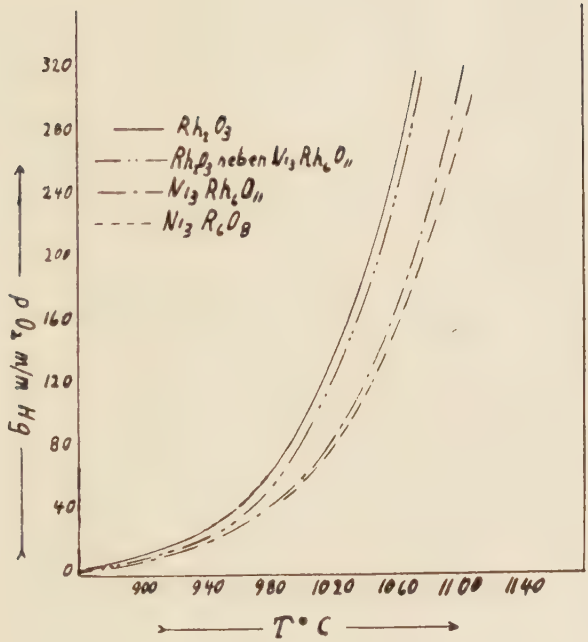
Figur 29.

12. **Temperaturabhängigkeit der univarianten Gleichgewichte.**

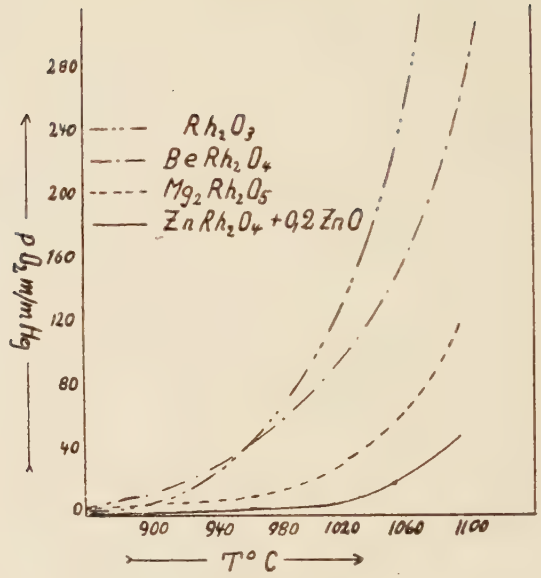
Um einen Ueberblick über die Thermodynamik der untersuchten Systeme zu gewinnen, so wie etwas über das Aussehen der isothermen Dreistoffdiagramme bei anderen Temperaturen zu erfahren, ist die Temperaturabhängigkeit sämtlicher univarianter Gleichgewichte, mit Ausnahme der des Calcium- und Dikobaltrhodiumspinells, gemessen worden. Aus der Darstellung ist in besonders anschaulicher Weise die Wirksamkeit der verschiedenen Zuschläge ersichtlich. Unter Zuhilfenahme von Figur 30, 31 und 32 ergibt sich folgende Reihenfolge:



Figur 30


320
280
240
200
160
120
80
40
0
Rh_2O_3
Rh_2O_3 neben $Ni_3Rh_4O_{11}$
$Ni_3Rh_4O_{11}$
$Ni_3R_4O_8$
$p\,O_2$ mm Hg
900
940
980
1020
1060
1100
1140
T° C

Figur 31.



Figur 32.

CaO	durch	Bildung	von	$CaRh_2O_4$ + 0,2 CaO
CoO	„	„	„	$Co_2Rh_2O_5$
ZnO	„	„	„	$ZnRh_2O_4$ + 0,2 ZnO
CuO	„	„	„	$Cu_2Rh_2O_4$ + 0,4 CuO
MgO	„	„	„	$Mg_2Rh_2O_5$
NiO	„	„	„	$Ni_3Rh_6O_8$
BeO	„	„	„	$BeRh_2O_4$
NiO	„	„	„	$Ni_3Rh_6O_{11}$
CuO	„	„	„	$CuRh_2O_4$ + 0,2 CuO

Zusammenfassung.

Es wurde Rh_2O_3 rein und mit verschiedenen oxydischen Zuschlägen isotherm abgebaut. Alle Fremdoxyde beeinflußten die Sauerstofftension des Rh_2O_3 durch Verbindungs- oder Mischkristallbildung. Von den Systemen Rh_2O_3 + CuO, Rh_2O_3 + NiO, Rh_2O_3 + CaO, Rh_2O_3 + ZnO und Rh_2O_3 + MgO wurden die Dreiecksdiagramme aufgestellt, um die Zusammensetzung der an den Gleichgewichten beteiligten Bodenphasen zu erfahren. Außerdem wurden von den auftretenden univarianten Gleichgewichten die Druck-Temperatur-Kurven aufgenommen.

1. Rh_2O_3 trat im reinen System Rh-O selbst nicht als Bodenphase auf, wahrscheinlich aber in Form einer Lösung von RhO in Rh_2O_3. Von den niederen Oxyden wurde RhO festgestellt. Rh_2O trat im System Rh-Cu-O metastabil auf. 0,8 Gew. % O_2 bleiben im Rhodiummetall fest gelöst. Sie sind durch tensimetrischen Abbau nicht zu erfassen.

2. CuO bildet mit Rh_2O_3 die Verbindungen $CuRh_2O_4$ + 0,2 CuO und $Cu_2Rh_2O_4$ + 0,4 CuO. Beide verfestigen das Rh_2O_3 erheblich. Bei kupferreichen Bodenkörpern wird die Sauerstofftension des CuO durch $Cu_2Rh_2O_4$ bedeutend erhöht.

3. Im System Rh_2O_3 + NiO wurden die Verbindungen $Ni_2Rh_2O_5$, $Ni_3Rh_6O_{11}$, $Ni_3Rh_6O_8$, $Ni_3Rh_3O_4$ und $Ni_3Rh_{31}O_7$ festgelegt. Alle verursachten eine Verfestigung des Rh_2O_3.

4. CoO geht mit Rh_2O_3 eine Dikobalt-Rhodium-Verbindung ein ($Co_2Rh_2O_5$).

5. BeO, CaO, ZnO und MgO bilden mit Rh_2O_3 Spinelle. BeO gibt den definierten Spinell $BeRh_2O_4 \cdot CaRh_2O_4$ und $ZnRh_2O_4$ lösen zusätzlich je 0,2 Moleküle CaO bzw. ZnO. Beim Zuschlag von MgO ergeben die Untersuchungen den Dimagnesiumrhodiit $Mg_2Rh_2O_5$.

6. Beim Fe_2O_3, Cr_2O_3 und Mn_2O_3 beruht der Einfluß auf Mischkristallbildung zwischen den Sesquioxyden. Der Grad der Verfestigung ist aus Figur 25 ersichtlich. Mn_2O_3 bildet zunächst mit Rh_2O_3 den Spinell $RhMn_2O_4$, der aber bei 1050° C nicht mehr stabil ist.

7. Al_2O_3, SiO_2 und CeO_2-Zuschläge erhöhen die Sauerstofftension des Rh_2O_3. Am Gleichgewicht sind Verbindungen der niederen Oxydationsstufen des Rhodiums beteiligt. Eine vollständige Klärung bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. Ing. e. h. R. Schenck möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und die tatkräftige Förderung und Anregung, die er mir stets angedeihen ließ.

Seinem 1. Assistenten- Herrn Dr. N. G. Schmahl gilt ebenfalls mein Dank, mit Rat und Tat stand er mir jederzeit hilfsbereit zur Seite.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma W. C. Heraeus, Platinschmelze-Hanau danke ich für die Bereitstellung umfangreicher Mittel zur Vollendung dieser Untersuchungen.

Literaturverzeichnis.

1. R. Schenck u. H. Wesselkock; Zt. f. a. u. a. Ch. 184, 2 (1929).
   R. Schenck, H. Franz u. H. Laymann; Zt. f. a. u. a. Ch. 206, 129 und 273 (1932).
   R. Schenck u. H. Roters; Zt. f. a. u. a. Ch. 211, 65 (1932).
2. R. Schenck u. F. Kurzen; Zt. f. a. u. a. Ch. 206, 273 (1932).
   R. Schenck u. F. Kurzen; Zt. f. a. u. a. Ch. 220, 98 (1934).
3. R. Schenck u. Walter Meier; Dissertation Münster 1935.
4. R. Schenck u. H. Korzillius; Dissertation Marburg 1937.
5. L. Wöhler u. W. Müller; Zt. f. a. u. a. Ch. 149, 125, (1925).
6. R. Schenck u. Th. Dingmann; Zt. f. a. u. a. Ch. 166, 113 (1927)
   R. Schenck, H. Franz u. H. Wesselkock; Zt. f. a. u. a. Ch. u. 209, 1 (1932).
7. R. Schenck u. Th. Dingmann; Zt. f. a. u. a. Ch. 166, 148 (1927).
   R. Schenck, Kirscht u. H. Wesselbrock; Zt. f. a. u. a. Ch. 184, 1 (1929).
   R. Schenck, Kirscht u. H. Wesselkock; Zt. f. a. u. a. Ch. 182, 97 (1929).
8. L. Wöhler u. Jochum; Phzs. chem. (A) 167, 176 (1933).
9. R. J. Meyer u. K. Röttgers; Zt. f. a. u. a. Ch. 57, 104 (1908).
10. L. Wöhler u. P. Wöhler; Z. f. phys. Chem. 62, 440, (1908).
11. R. Schenck u. F. Kurzen; Z. f. anorg. u. allg. Chem. 235, 97 (1937).

Lebenslauf.

Am 2. 10. 1910 wurde ich als Sohn des Volksschullehrers Friedrich Finkener in Lengerich i. W. geboren. Von 1917 bis 1921 besuchte ich dort die Volksschule und ging dann zum Staatlichen Reformrealgymnasium zu Osnabrück. 1927 wechselte ich zur Oberrealschule Münster i. W. über, an der ich 1930 die Reifeprüfung bestand. Anschließend studierte ich in Münster Naturwissenschaften, widmete mich aber vom Wintersemester 1932/33 an nur noch der reinen Chemie. Im November 1934 bestand ich das erste, im März 1936 das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Seit dem Herbst 1936 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck im Staatlichen Forschungsinstitut für Metallchemie zu Marburg an der vorliegenden Dissertation.

Meine Lehrer waren in Münster: R. Schenck, H. Ley, Brinkmann, Jenckel, Langenbeck, Witzinger, Schmidt, Neder, Beneke, v. Ubisch und Mevius; in Marburg: R. Schenck und O. Weigel.